

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
-
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

SEPARATOR FOR SEALED LEAD-ACID BATTERY

Patent Number: JP11260335
Publication date: 1999-09-24
Inventor(s): MATSUNAMI TAKAAKI; AZUMATO YOSHIHISA; KAWACHI MASAHIRO
Applicant(s):: NIPPON MUKI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11260335
Application: JP19980073095 19980306
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M2/16
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the thickness without deteriorating discharge characteristic and to improve the highly efficient discharge characteristic by impregnating a sheet prepared by a wet type sheet formation and principally constructed of glass fiber, with liquid dispersed with inorganic powder, and dispersingly arranging the inorganic powder grains between the glass fiber.

SOLUTION: As glass fiber, alkali-containing glass fiber with 0.5-4 μm of a means fiber diameter is used. In wet type sheet formation of a sheet, principally consisting of glass fiber from average diameter glass fiber, either a composition consisting of glass fiber alone or a composition containing at most 5% of organic binder fiber to the separator weight may be used. Inorganic powder is uniformly dispersed over the entire surface and pores formed inside of a sheet formed of glass fiber principally to act to make labyrinth, complicating the porous structure of a separator. The quantity of the inorganic powder is set 5-50% vol.% of a pure volume of the separator, and preferably its grain diameter is smaller than that of the sheet and set to be 5 μm or less.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

*for battery
note*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-260335

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 M 2/16

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16

F
M

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-73095

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月6日

(71) 出願人 000232760

日本無機株式会社

東京都中央区日本橋本町二丁目6番3号

(72) 発明者 松波 敬明

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会

社垂井工場内

(72) 発明者 東登 喜久

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会

社垂井工場内

(72) 発明者 川地 正浩

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会

社垂井工場内

(74) 代理人 弁理士 清水 善▲廣▼ (外1名)

(54) 【発明の名称】 密閉型鉛蓄電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 材料コストをアップさせたり、電気抵抗や電池の内部抵抗を高めたり、放電性能を低下させることなく、厚さを薄型化することができ、結果的に電池の高率放電特性を向上させることのできる密閉型鉛蓄電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 湿式抄造して得たガラス繊維主体のシートを、無機粉体を分散した液中含浸処理し、ガラス繊維間に前記無機粉体粒子を分散状態で介在させてなる密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 湿式抄造して得たガラス繊維主体のシートを、無機粉体を分散した液中含浸処理し、ガラス繊維間に前記無機粉体粒子を分散状態で介在させてなる密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項2】 前記無機粉体の量がセパレータの純体積の5～50容量%であることを特徴とする請求項1記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項3】 前記無機粉体が、電気絶縁性でかつ耐硫酸溶解性の無機粉体であることを特徴とする請求項1または2記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項4】 前記無機粉体が、シリカ、アルミナ、或いは、チタニアであることを特徴とする請求項3記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項5】 前記無機粉体の粒子径が5 μ m以下であることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項6】 前記セパレータの厚みが0.8mm未満であることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチーナ式密閉型鉛蓄電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、密閉型鉛蓄電池に用いられるセパレータとしては、硫酸電解液のリチーナとしての役目を兼ねるガラス繊維を主体として抄造したガラスマットセパレータがある。一方、密閉型鉛蓄電池は、近年ポータブル機器、コードレス機器、コンピュータのバックアップ電源をはじめ、大型の据置用電池や、さらには電気自動車とその用途を大きく拡大しており、これに伴って、密閉型鉛蓄電池には、高容量化とともに高率放電特性の一層の向上が求められている。このためには、密閉型鉛蓄電池は、極板を薄くして電池セル当たりの極板枚数を増やし、かつ極板間隔を狭めることが必要となり、そこで使用されるセパレータにも薄型化が求められる。

【0003】しかしながら、極板間隔を狭くしセパレータを薄型化した場合、鉛蓄電池内で放電時に極板から溶出したPbイオンが充電時にPbSO₄として結晶化したものがセパレータ内部に浸透し、セパレータを貫通して両極板間を導通（ショート）させるいわゆる浸透短絡（デンドライトショート）が起こり易くなる。このように、密閉型鉛蓄電池を高容量化し、高率放電特性を向上させるためには、薄型化したリチーナセパレータが耐ショート性を備えていることが必要である。

【0004】従来、このようなセパレータ内部での浸透短絡の発生を抑制する方法としては、次のような方法がある。

（1）抄造に用いるガラス繊維の繊維径を小さくする方

法（特開昭54-22530など）がある。この方法では、ガラスマットセパレータの孔径を小さくすることで成長するデンドライトがセパレータを貫通するのを防止することができる。

（2）また、ガラスマットセパレータの厚さを使用する正極板厚さに対して一定以上の厚さにする方法（特開昭54-22530）がある。この方法では、ガラスマットセパレータの厚さを大きくすることで、成長するデンドライトがセパレータを貫通するまでの時間を稼ぐことができる。

（3）また、セパレータに用いるガラスマットを2層とし、その中間層に合成樹脂などからなる微孔性フィルムを挟み込んでサンドイッチ構造とする方法（特開昭54-50840など）がある。この方法では、中間層に微孔性のフィルムを設けているので、成長するデンドライトが孔径の小さいフィルム層で遮断されることから、セパレータを貫通するのを防止することができる。

【0005】しかしながら、これら従来のデンドライトショートを防止する方法では、次のような問題点を有する。

（1）細い繊維径のガラス繊維を用いることは、材料コストのアップになる。

（2）ガラスマットセパレータの厚さを厚くすることは、発明の目的（薄型化）に逆行する。

（3）中間層に微孔性フィルムを配した3層構造とする方法では、単体のガラスマット抄造シートは更に1/2以下の厚さのものを抄造する必要があり、薄型化を目的とする本発明においては、これに見合う薄い厚さのガラスマットシートを抄造する現在の工業的技術レベルにおいてとても苛酷な条件を強いられることから、自ずと薄型化の追求には限界が生じてしまう。また、微孔性フィルムを配することは、セパレータの電気抵抗を高め、電池の内部抵抗を高め、放電性能を低下させることにつながる。また、電解液の拡散も悪くなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、材料コストをアップさせたり、電気抵抗や電池の内部抵抗を高めたり、放電性能を低下させることなく、厚さを薄型化することができ、結果的に電池の高率放電特性を向上させることのできる密閉型鉛蓄電池用セパレータを提供することを目的に、限られた短い距離の極板間隔の中で、いかに成長するデンドライトをセパレータ内部を貫通させないでおくかについて鋭意検討を重ね、ガラスマットセパレータの孔構造に着目した。すなわち、デンドライトが成長する空間である孔構造を複雑な迷路構造とすることで、デンドライトがセパレータ内部を直線的に成長することを防止し、デンドライトがセパレータを貫通して両極板間を連結するのに要する距離を稼ぐことを考えた。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、前記従来技術の有する問題を解決するべく、湿式抄造して得たガラス繊維主体のシートを、無機粉体を分散した液中含浸処理し、ガラス繊維間に前記無機粉体粒子を分散状態で介在させてなることを特徴とする。また、請求項2記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、前記無機粉体の量がセパレータの純体積の5～50容量%であることを特徴とする。また、請求項3記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、請求項1または2記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記無機粉体が、電気絶縁性でかつ耐硫酸溶解性の無機粉体であることを特徴とする。また、請求項4記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、請求項3記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記無機粉体が、シリカ、アルミナ、或いは、チタニアであることを特徴とする。また、請求項5記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、請求項1乃至4の何れかに記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記無機粉体の粒子径が5 μ m以下であることを特徴とする。また、請求項6記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、請求項1乃至5の何れかに記載の密閉型鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記セパレータの厚みが0.8mm未満であることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータに用いるガラス繊維は、平均繊維径が0.5～4 μ mの含アルカリガラス繊維を用いることができる。また、ガラス繊維は、1種類の平均繊維径の原料を用いても、あるいは上記平均繊維径の範囲内にある2種類以上の平均繊維径の原料を用いてもよい。

【0009】また、上記平均繊維径のガラス繊維からガラス繊維主体のシートを湿式抄造する場合には、ガラス繊維のみから構成されても、あるいはセパレータ重量に対して最大5%の有機バインダー繊維を含有させてもよい。

【0010】また、本発明の密閉型鉛蓄電池に用いる無機粉体は、ガラス繊維主体の抄造シートの表面および内部に形成された孔部分の全体に分散状態で均一に介在し、セパレータの孔構造を複雑迷路化するための役割を担うものである。

【0011】また、無機粉体は、粉体粒子同士あるいは粉体粒子とガラス繊維とが接着力を受けずにガラス繊維主体の抄造シートの空隙に担持されることが、セパレータのU字曲げによる使用形態に対応するために必要である。

【0012】また、無機粉体は、電気絶縁性および耐硫酸溶解性を有していることが必要である。

【0013】これらの条件を満足する無機粉体としては、ディッピング時に抄造シート中に孔を通して粉体粒子がもぐり込む必要があることから、粒子径が少なくと

も抄造シートの平均孔径よりも小さいものを用いることが必要であり、通常の条件下では5 μ m以下であることが必要である。

【0014】また、粒子径は一定の幅の範囲内で揃っていることがより好ましいが、実質的には、5 μ m以下の範囲内での粒子径のバラツキは、出来上がるセパレータの諸特性に特に影響を与えるものではなく、前記範囲内であれば粒子径がばらついたものでも十分使用に耐える。

【0015】また、上記条件を満足する無機粉体としては、シリカ、アルミナ、チタニアなどの酸化物のほか、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩が使用できる。

【0016】尚、本発明の無機粉体の役割は、セパレータの孔部分に無機粉体を分散状態で均一に介在させることによってセパレータの孔構造を操作することにより、粒子径を規定して用意した粉体粒子を用いて孔を埋めることが目的であることから、用いる粉体の比重はできるだけ小さいものを用いる方が材料コスト面からは有利である。

【0017】また、無機粉体を、ガラス繊維主体の抄造シートの表面および内部に形成された孔部分の全体に分散状態で均一に介在させるためには、抄造シートを抄造後、後工程において無機粉体を分散させた液中含浸処理することが必要である。なぜならば、ガラス繊維とともに無機粉体を混抄した場合では、粉体粒子が凝集し粒子径を大きくした状態で介在してしまうため、ガラス繊維シートの表面および内部の孔部分の全体に分散状態で均一に粉体粒子が介在されないことから、セパレータの孔構造を複雑迷路化することができないからである。また、コーティングにより無機粉体を添着させる方法では、やはりガラス繊維シートの表面および内部の孔部分に全体に分散状態で均一に粉体粒子を介在させることはできない。

【0018】また、無機粉体を、粉体粒子同士あるいは粉体粒子とガラス繊維とが接着力を受けずにガラス繊維主体の抄造シートの空隙に担持させるためには、ガラス繊維主体の抄造シートを、無機粉体を水、アルコールなどの極性溶媒中に適度な濃度で分散させた非接着性の分散液中含浸処理することが必要である。なぜならば、ゾルのような接着性の分散液を使用した場合には、接着力が強制的に加えられるため、近接した粉体粒子同士あるいは粉体粒子とガラス繊維とが接触部分で強制接着されることから、自由度が奪われるので、セパレータシートの曲げ剛性が著しく強くなり、結果的にU字曲げによる使用形態に対応することができなくなるからである。

【0019】また、無機粉体の添着処理を、ガラス繊維主体のシート抄造後の後工程で行うことのもう一つの理由として、ガラス繊維とともに無機粉体を混抄した場合では、ガラス繊維同士が絡み合おうとする部分に無機粉

体が介在してしまうので、ガラス繊維同士の純粋な絡みを阻害することになり、結果的に、抄造シートの強度が低下してしまうからである。

【0020】また、無機粉体を分散した液中に含浸処理を行う時点でのガラス繊維主体の抄造シートは、湿紙状態であっても、乾紙状態であってもよいが、工業的な面から効率を考慮すれば、抄造工程とディッピング工程が連結された一連の設備装置の中で湿紙状態のまま抄造工程からディッピング工程に移行するのが好ましい。

【0021】また、セパレータ中の無機粉体の存在量は、ガラス繊維と無機粉体の体積の和であるセパレータの純体積の5～50容量%であることが好ましい。なぜならば、5容量%を下回る量では、セパレータに形成される孔構造が目的を達成するに十分な迷路構造が得られず、また、50容量%を超える量では、セパレータの空隙率が低下し、電気抵抗を高めることから、電池の高率放電特性を低下させてしまうからである。

【0022】

【実施例】以下、本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータの具体的実施例につき説明する。

(実施例1) 平均繊維径0.7 μ mのガラス繊維を用いて、厚さ0.5mmのガラス繊維シートを湿式抄造して作成した。次に、このガラス繊維シートを無機粉体SiO₂濃度が0.8重量%となるように調整した処理液中に含浸し、処理液がガラス繊維シート重量の5倍量の付着となるように含水率を調整した後、150℃の箱形乾

燥機を用いて乾燥し、セパレータを得た。

【0023】(実施例2) 前記処理液濃度を3.5重量%とした以外は前記実施例1と同じようにしてセパレータを得た。

【0024】(実施例3) 前記処理液濃度を11重量%とした以外は前記実施例1と同じようにしてセパレータを得た。

【0025】(比較例1) 平均繊維径0.7 μ mのガラス繊維を用いて、厚さ0.5mmのガラス繊維シートを湿式抄造してセパレータを得た。

【0026】(比較例2) 平均繊維径0.7 μ mのガラス繊維とSiO₂粉体を混合分散した後、吸着剤を添加して粉体の吸着操作を行い、厚さ0.5mmの抄造シートからなるセパレータを得た。

【0027】(比較例3) 厚さ0.1mmのポリエチレン製多孔質フィルムを比較例1と同様の方法で作成した厚さ0.2mmのガラス繊維シートで挟み、総厚0.5mmのセパレータを得た。

【0028】次に、前記各実施例並びに比較例のセパレータを用いて電池を作成した。具体的には、陰極板7枚、陽極板6枚、極板間隔0.4mmで、電池容量60Ahの電池を作成した。得られた電池につき、特性を測定し、その結果を下記表1に示した。

【0029】

【表1】

No.	項 目	単 位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
1	デントライ防止法	-	粉体添着	粉体添着	粉体添着	なし	粉体混抄	フィルム併用
2	0.7 μ mガラス繊維	wt%	96	85	65	100	95	-
3	SiO ₂ 粉体	wt%	4	15	35	-	5	-
4	0.7 μ mガラス繊維	vol%	95.0	81.7	59.4	100.0	93.7	-
5	SiO ₂ 粉体	vol%	5.0	18.3	40.6	-	6.3	-
6	厚 さ	mm	0.51	0.51	0.50	0.50	0.50	0.50
7	坪 量	g/m ²	85	96	125	81	84	111
8	見掛け密度	g/cm ³	0.167	0.188	0.250	0.162	0.168	0.222
9	最大孔径	μ m	15.4	15.7	15.2	15.3	15.3	-
10	平均孔径	μ m	4.1	3.9	4.0	4.2	4.1	-
11	電気抵抗	$\Omega \cdot 100 \text{ cm}^2 / \text{枚}$	0.00020	0.00025	0.00035	0.00020	0.00022	0.00070
12	引張強度	kgf/10mm ²	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	-
13	サイクル寿命	サイクル	340	368	470	300	305	-
14	10分間率放電特性	min	10.2	9.8	9.3	10.2	10	-

【0030】表1中の各特性は下記の測定方法によった。

最大孔径： バブルポイント法により測定。

平均孔径： 液体ポロシメータ装置により測定。

電気抵抗： JIS C2313に準拠して測定。

サイクル寿命： JIS D5301に規定される重負荷寿命試験に基づいて測定。

10分間率放電特性： 25℃、放電電流180Aの条件で放電終止電圧が7.8Vに達するまでの放電持続時間を求めた。

【0031】表1から明らかなように、本発明実施例のセパレータを組み込んだ電池は、何れも比較例のセパレ

ータを組み込んだ電池に比べ、電気抵抗や10分間率放電特性などの電池特性に影響を与えることなく厚みを薄く構成したにも関わらずサイクル寿命が延びていた。また、強度もU字状に曲げ加工することができるのに十分な強度を有するものであった。尚、比較例3は電池に組み立て不可能であったため、電池特性は評価不能であった。

【0032】

【発明の効果】本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、次のような作用効果を有する。

(1) 本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、ガラス繊維主体のシートを抄造後、後工程にて無機粉体を分散

した液に含浸処理することによって作られることから、無機粉体が抄造シートの表面および内部の孔部分に均一に介在させることができるため、セパレータの孔構造を複雑迷路化することができ、 $PbSO_4$ 結晶がセパレータ内部を直線的に貫通することを防止することができ、デンドライトがセパレータを貫通して両極板間を連結するのに要する距離（すなわち時間）を稼ぐことができるようになり、デンドライトショートが発生率を低減することができ、電池の寿命延長を図ることができる。

（2）本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、ガラス繊維主体のシートを抄造後、後工程にて無機粉体を処理

することによって作られることから、従来の混抄法による場合のように、ガラスマットシートの繊維の絡みを阻害することがないため、セパレータ強度を低下させることがなく、良好な電池組立性を維持することができる。

（3）本発明の密閉型鉛蓄電池用セパレータは、ガラス繊維主体のシートを抄造後、後工程にて無機粉体を分散した非接着性の分散液に含浸処理することによって作られることから、（接着性のゾル物を処理する場合に比較して）柔らかいまま処理することが可能であり、セパレータが柔軟性を維持することができるので、U字曲げにより使用形態にも十分対応できる。